

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-229139
 (43)Date of publication of application : 26.09.1988

(51)Int.CI. B01J 13/00
 C01G 23/00

(21)Application number : 62-252953 (71)Applicant : CATALYSTS & CHEM IND CO LTD
 (22)Date of filing : 07.10.1987 (72)Inventor : SATO GORO
 ARIMA YUSAKU
 TANAKA HIROKAZU
 HIRAOKA HIDEYASU

(30)Priority
 Priority number : 36125795 Priority date : 29.10.1986 Priority country : JP

(54) TITANIUM OXIDE SOL AND PREPARATION OF SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance dispersion properties, long-term stability and light-resistance by preparing titanium oxide sol comprising titanium oxide particles, having major axis of 4W500m μ length and short axis of 4W100m μ length, dispersed into a dispersing medium.
 CONSTITUTION: Titanic acid solution is prepared by adding hydrogen peroxide to gel or sol of water-containing titanic acid and dissolving water-containing titanic acid. Then, said titanic acid water solution is heated up in the presence of an inorganic compound to prepare titanium oxide sol. As for said inorganic compound, such elements as III group, IV group, V group, VI group and VII group of the periodic law table are used. Titanium oxide sol thus prepared comprises titanium oxide particles, having major axis of 4W500m μ length and short axis of 4W100m μ , dispersed in a dispersing medium. Said titanium oxide sol comprises dispersed uniform titanium oxide particles and is of superior dispersion properties, long-term stability and light-resistance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-229139

⑬ Int. Cl. 1
B 01 J 13/00
C 01 G 23/00識別記号 庁内整理番号
C-8317-4G
Z-7202-4G

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月26日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全11頁)

⑮ 発明の名称 酸化チタンゾルおよびその製造法

⑯ 特願 昭62-252953

⑰ 出願 昭62(1987)10月7日

優先権主張

⑱ 昭61(1986)10月29日 ⑲ 日本 (JP) ⑳ 特願 昭61-257950

㉑ 発明者	佐藤 譲郎	福岡県北九州市若松区大字頓田2530番地
㉑ 発明者	有馬 悠策	福岡県遠賀郡遠賀町広渡1560
㉑ 発明者	田中 博和	福岡県北九州市八幡西区本城3506-3
㉑ 発明者	平岡 秀逸	福岡県北九州市小倉北区泉台1丁目18-7
㉑ 出願人	触媒化成工業株式会社	東京都千代田区大手町2丁目6番2号
㉑ 代理人	弁理士 鈴木 俊一郎	

明月 淳田 稲葉

1. 発明の名称

酸化チタンゾルおよびその製造法

2. 特許請求の範囲

1) 粒子の長軸の長さしが4~500μmであり、短軸の長さDが4~100μmであるような酸化チタン粒子が分散媒中に分散されていることを特徴とする酸化チタンゾル。

2) LとDの比L/Dの平均値を[L/D]_Aとしたとき、(1±0.3)×[L/D]_Aの範囲に全粒子の60%以上が存在することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の酸化チタンゾル。

3) 含水チタン酸のゲルまたはゾルに過酸化水素を加えて含水チタン酸を溶解して得られたチタン酸水溶液を、無機化合物の共存下で加熱することを特徴とする酸化チタンゾルの製造方法。

4) 無機化合物が、周期律表第Ⅲ族、第Ⅳ族、第Ⅴ族、第Ⅵ族および第Ⅶ族の元素の1種または2種以上から選ばれた元素の無機化合物であること

を特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、酸化チタンゾルおよびその製造方法に関し、さらに詳しくは、特定の形状粒子が分散されてなる酸化チタンゾルおよびそのような酸化チタンゾルの製造方法に関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

近年、酸化チタン粒子は、その化学的特性を利用した用途が広がりつつある。たとえば酸化チタンは、酸素と適当な結合力を有するとともに耐酸性をも有するため、酸化還元触媒として用いられたり、あるいは紫外線の遮断力をを利用して化粧料またはプラスチックの表面コート材として用いられたり、また高屈折率を利用して反射防止コート材として用いられたり、さらにはこれらの効果を組み合せて機能性ハードコート材などとして用いられている。

上記のように酸化チタンは多くの用途に用いいら

れているが、いずれの場合であっても酸化チタンには多くの機能が要求される。たとえば、触媒として酸化チタンを用いる場合には、主反応に対する活性だけでなく、選択性、機械的強度、耐熱性、耐酸性あるいは耐久性が求められ、また化粧材料として酸化チタンを用いる場合には、紫外線の遮蔽効果だけではなく、円滑性、肌ざわり、透明性などが求められている。さらにコート材として酸化チタンを用いる場合には、透明性、高屈折率に加えて、さらに優れた被膜形成性、密着性、被膜硬度、機械的強度、耐摩耗性などが求められている。

このように酸化チタン粒子を種々の用途に用いるには、酸化チタン粒子は、それぞれの用途に応じて種々の特性を有することが求められるが、どのような用途に用いるにしても、超微粒子であることが好ましい。しかも酸化チタン粒子に透明性が要求される場合には、この粒子は粒子形状および大きさが崩っているばかりでなく、配合時に媒体中に高分散することが求められる。これらの特

④ソルをアルコールなどの有機溶媒と混合したり、有機溶媒で溶媒置換を行なうと、不安定となつて沈殿が生成するため、プラスチックなどの表面へのハードコート剤などとして用いにくい。

⑤ソルの粒子は球状あるいは臘球状であるため、たとえばベース樹脂に混合して塗膜として用いた場合、塗膜中の酸化チタン粒子は密には存在せず酸化チタン粒子間に空隙が残存して、密度を高めることはできず、塗膜としての特性あるいは塗膜強度に劣る。

本発明者らは、上記のような問題点を解決すべく鋭意研究してところ、特定の方法によって酸化チタンソルを製造すれば、従来の酸化チタンソルの製造方法では得られなかつたような特定形状の酸化チタン粒子が分散媒中に分散されてなる酸化チタンソルが得られ、この酸化チタンソルから得られる酸化チタン粒子は種々の優れた特性を有していることを見出しており、本発明を完成するに至つた。

発明の概要

性を満たすような酸化チタン粒子を製造するには、高分散したコロイド状酸化チタン(酸化チタンソル)を用いることが特に好ましい。

このような酸化チタンソルの製造方法としては、従来チタン塩水溶液を加水分解して得られるメタチタン酸を中和した後洗浄して得られるゲルを酸で溶解することによって得る方法、あるいはチタン塩水溶液をイオン交換樹脂などで脱イオンすることによってソルを得る方法などが知られている。

しかしながら、上記のような酸化チタンソルの製造方法には、以下のような問題点がある。

①ソルの分散粒子は、球状あるいは臘球状をした凝聚体であり、粒径も不均一であるため、白濁し透明性に劣る。

②ソルの生成条件によっては粒径の小さい透明性に優れたソルを得ることは可能であるが、この場合には安定剤として多量の酸を必要とする。

③ソルは酸性領域(pH 3以下)でしか安定でなく、中性やアルカリ性では沈殿が生じたりあるいはケル化を起こすため、使用範囲が限定される。

本発明に係る酸化チタンソルは、粒子の長軸の長さしが4~500μmであり、短軸の長さDが4~100μmであるような酸化チタン粒子が分散媒中に分散されていることを特徴としている。

また、本発明に係る上記のような酸化チタンソルの製造法は、含水チタン酸のゲルまたはソルに過酸化水素を加えて含水チタン酸を溶解して得られた溶液を、周期律表第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、ⅥおよびⅦ族などの元素から選ばれた元素の無機化合物の共存下で加熱することを特徴としている。

本発明に係る酸化チタンソルは、特定の形状を有し、大きさの崩つた酸化チタン微粒子が水などの分散媒に分散されており、分散性、長期安定性、耐光性に優れるとともに広いpH領域で安定で凝聚することがない。また、紫外線領域の波長の光の吸光度および可視光領域の波長の光の透過率に優れている。

発明の具体的説明

以下本発明に係る酸化チタンソルについてより具体的に説明する。

本発明に係る酸化チタンソル中の酸化チタン微粒子は、その長軸の長さをLとし、短軸の長さをDとしたとき、 $L = 4 \sim 500 \text{ } \mu\text{m}$ 、 $D = 4 \sim 100 \text{ } \mu\text{m}$ の特定形状の微粒子であり、凝聚体ではなく、約40~600 Åの大きさのアナターゼ結晶粒子が成長したものあるいは結晶粒子の集合したものである。

これらの微粒子の電子顕微鏡写真の投影図によれば、正方形、長方形、楕円形の粒子が観察されることから、その具体的形状としては、立方体状、直方体状、円柱状、角柱状、紡錘状、偏平板状、纖維状、針状など種々の形状をなしている。

酸化チタン粒子の長軸の長さLおよび短軸の長さDは、以下のようにして決定される。すなわち酸化チタンソル中の酸化チタン粒子を電子顕微鏡で観察して、その最も長い長手方向の長さをLとし、また長手方向の長さの $L/2$ の箇所での長手方向と直交する方向の長さを短軸の長さDとする。

本発明に係る酸化チタンソルにおいて、水などの分散媒中に分散されている酸化チタン粒子の長

手方向の長軸の長さLと短軸の長さDは、後述するように酸化チタンソルの製造条件に応じて変化するが、本発明に規定する製造条件に従えば大きな崩った、いわゆる粒径の揃った酸化チタン粒子が分散したソルが得られる。

すなわち、得られた酸化チタンソル中の酸化チタン粒子の L/D 値の平均値を $[L/D]_A$ とすると、 $(1 \pm 0.3) \times [L/D]_A$ の値を有する酸化チタン粒子が全粒子の60%以上、好ましくは65%以上さらに好ましくは70%以上存在するようなソルが得られる。

上記のように本発明に係る酸化チタンソルは、大きな崩った酸化チタン粒子が分散性良く分散媒中に分散しているため、長期安定性、耐光性、紫外線遮蔽効果および透明性に優れている。

なお、本発明のソルは、アルコールなどの有機溶媒と混合するか、これらと溶媒置換しても沈殿を生成せず安定であるので、コート材などとしての用途が従来の酸化チタンソルに比べて飛躍的に増大する。

本発明に係る酸化チタンソルは、一般に5~9のpHを有しているが、この酸化チタンソルにあるいはアルカリを加えても、酸化チタン粒子がゲル化したりあるいは沈殿が生ずることはなく、pH 3~11という広範囲のpH領域において安定である。

また酸化チタンソル中の酸化チタン粒子の濃度は、目的に応じて広範囲の濃度のものが安定に得られるが、一般に、 TiO_2 に換算して30重量%程度という高濃度に濃縮しても安定に存在し、共存塩濃度も約0.05重量%以下と極めて少なくすることができる。

次に本発明に係る酸化チタンソルの製造方法について説明する。

まず、従来公知の方法によって含水チタン酸のゲルまたはソルを調製する。含水チタン酸ゲルは、たとえば塩化チタン、硫酸チタンなどのチタン塩の水溶液にアルカリを加えて中和することによって得られる。また含水チタン酸ソルは、チタン塩の水溶液をイオン交換樹脂に通して陰イオンを除

去することによって得られる。含水チタン酸ソルあるいはゲルを調製するには、上記のような方法に限らず、従来公知の方法が広く用いられる。ここでいう含水チタン酸とは、上記のような方法で得られる酸化チタン水和物あるいはチタン水酸化物を含む総称である。

次に上記のようにして得られた含水チタン酸ソルまたはゲルあるいはこれらの混合物に、過酸化水素を加えて含水チタン酸を溶解して均一な水溶液を調製する。この際、必要に応じて約50℃以上に加熱あるいは攪拌することが好ましい。またこの際、含水チタン酸の濃度が高くなりすぎると、含水チタン酸の溶解に長時間を必要とし、さらに未溶解状態のゲルが沈殿したり、あるいは得られる水溶液が粘稠になりすぎるため好ましくない。このため TiO_2 濃度としては約10重量%以下好ましくは約5重量%以下であることが望ましい。

加えるべき過酸化水素の量は H_2O_2 / TiO_2 重量比で1以上であれば、含水チタ

ン酸を完全に溶解することができる。 H_2O_2/TiO_2 比が1未満であると、含水チタン酸が完全に溶解せず、未反応のゲルまたはソルが残存するため好ましくない。また H_2O_2/TiO_2 比は大きいほど、含水チタン酸の溶解速度は大きく反応は短時間で終了するが、あまり過剰に過酸化水素を用いると、未反応の過酸化水素が系内に大量に残存することとなり、次の工程に悪影響を与えるため好ましくない。したがって、 H_2O_2/TiO_2 比が1~6好ましくは2~6程度となるような量で過酸化水素を用いることが好ましく、このような量で過酸化水素を用いると、含水チタン酸は0.5~20時間程度で完全に溶解する。

次いで、上記のようにして得られた含水チタン酸が溶解した水溶液(チタン酸水溶液)に無機化合物を所定量混合して60℃以上好ましくは80℃以上に加熱し、チタン酸を加水分解する。こうすることによって前述のような特定形状の酸化チタン粒子が分散した酸化チタンソルが得られる。

所定のレベルに達したあとは、それ以上混合量を増しても、長期安定性、耐光性等の無機化合物の添加効果の増大がみられなくなるので好ましくない。

混合量が少なくなると、得られる酸化チタン粒子の大きさが不均一になったり、粒子同士の凝集が起こるなどの問題がでてくる。

上記のことを考慮すると、混合すべき無機化合物の量としては、チタン酸水溶液中のチタン重量を TiO_2 に換算した値と、無機化合物の重量を酸化物(MO_x)に換算した値との比 TiO_2/MO_x (重量比)が、0.25~200の範囲であることが好ましい。

また、混合溶液中の TiO_2/MO_x および (TiO_2+MO_x) 濃度によって得られる酸化チタン粒子の形状、特にその長さが異なる。得られる粒子の長さを L/D で表わすと、一般に TiO_2/MO_x の値が大きい程、 L/D が大きくなる傾向が認められる。たとえば、 TiO_2/MO_x =約10~30では L/D =約3~6の粒

本発明で用いられる無機化合物としては、好ましくはAlなどの周期律表第Ⅲ族、Ti、Zr、Si、Snなどの第Ⅳ族、V、Sbなどの第Ⅴ族、Wなどの第Ⅵ族およびFeなどの第Ⅶ族から選ばれた1種または2種以上の元素の無機化合物が用いられる。無機化合物の形態としては、塩、酸化物、水酸化物またはオキシ酸あるいはオキシ酸塩などが用いられる。これらは固体状で加えても良く、または水溶液として混合しても良い。好ましい方法としては、これら無機化合物のゲルまたはソルを用いる。ソルを用いる場合、分散粒子の平均粒径は約30m μ 以下、好ましくは約15m μ 以下であることが好ましい。たとえば、ケイ素の場合は、シリカゲル、シリカソルあるいはケイ酸液が用いられる。ここでいうケイ酸液とは、アルカリケイ酸塩水溶液をイオン交換法などで脱アルカリして得られるケイ酸の低浓度物の溶液である。

無機化合物の混合量を増すと、得られる酸化チタンソルの長期安定性、耐光性が増加し、また高濃度のソルが得られる。しかし、これらの効果が

子のソルが得られ、 TiO_2/MO_x =約50~100では L/D =約10~20の長い粒子が分散したソルが得られる。

TiO_2+MO_x 濃度(γ)と L/D の関係とを検討した結果、 $\gamma > 0.17 \times 1.30$ の範囲であれば $L/D = 1 \sim 2$ の粒子が得られ、 $\gamma \leq 0.17 \times 1.30$ の範囲であれば $L/D > 2$ の粒子が得られることが認められた。

チタン酸水溶液と無機化合物の混合方法としては、特に制限はなく、所定量のチタン酸水溶液と無機化合物を一時に混合しても良く、またチタン酸水溶液と無機化合物の一部ずつを最初に混合して加熱し、反応が進むにしたがって、両者の残りを加えても良い。

さらには、無機化合物の全量とチタン酸水溶液の一部を最初に混合して加熱し、その後残りのチタン酸水溶液を加える方法もとり得る。

また、無機化合物の混合時間は、必ずしも含水チタン酸が過酸化水素に溶解したのちである必要はなく、過酸化水素に溶解前のゲルまたはソルの

段階で混合しても良く、さらには含水チタン酸のゲルまたはソルの調製時に混合しても良い。要するにチタン酸水溶液を加熱加水分解する際に、前述の無機化合物が反応系に存在していればよい。

無機化合物が共存しないチタン酸水溶液を加熱し、加水分解した場合には、酸化チタン濃度が希薄であれば一応酸化チタンソルとなるが、このものはきわめて不安定で、たとえばこれを濃縮するともはやソルとして存在することができず沈殿が生成する。

本発明において、チタン酸水溶液に混合する無機化合物としてチタン化合物を用いる場合には、本発明の出発原料の含水チタン酸ゲルまたはソルを用いても良いし、本発明のチタン酸水溶液を無機化合物を加えずにそのまま加熱加水分解して得られた酸化チタンソル（またはゲル）を用いることもできる。これらの場合には、含水チタン酸ゲルまたはソルを過酸化水素で完全に溶解してチタン酸水溶液にした後に、上記のチタン化合物を混合した方が好ましい。

でき、食品包装用のプラスチックシートに配合すれば、従来の包装材に比較して長期間保存が可能となる。

また、ガラス、プラスチックなどの透明基材の表面コート剤として用いれば、基材との密着性に優れ、しかも透明性、紫外線遮蔽効果に優れた高屈折率の塗膜が得られる。

本発明に係る酸化チタンソルは、化粧料配合剤としても優れた効果をもっており、たとえば水分ソルあるいは有機溶媒分散ソルを酸化物として、約0.005重量%以上の量で化粧料に配合すれば、透明性、紫外線遮蔽効果に優れ、仕上り感などの良好な化粧料が得られる。

さらに、本発明に係る酸化チタンソル中の分散粒子の形状の特徴を生かした分野に用いても優れた効果が得られる。

たとえば、触媒担体などの成型体に用いる場合には、成型時に加えられる力により粒子は規則正しく配列し非常に成型性が向上するとともに、得られる成型体は乾燥あるいは焼成時にクラックが

このようにして得られた酸化チタンソルは、そのまま目的の用途に供することができるが、減圧蒸発、限外過濾など公知の方法で適宜の濃度まで濃縮して用いることもできる。また、用途によっては、イソプロパノール、エチレングリコールなどの有機溶媒と混合または溶媒置換して有機溶媒分散ソルとすることもできる。

発明の効果

本発明に係る酸化チタンソルは、特定の形状を有する、均一な酸化チタン微粒子が分散しているため、分散性に優れるとともに長期間安定性、耐光性にも優れている。

また、紫外線遮蔽効果および透明性に關しても、従来の酸化チタン微粒子分散液と比較して、優れた特性を備えている。しかも、有機溶媒と混合あるいは溶媒置換してもゲル化、沈殿を生ずることがない。

したがって、本発明に係る酸化チタンソルをプラスチックの配合剤として用いれば、プラスチックの紫外線による変質防止など種々の効果が期待

発生することができなく、圧縮強度、摩耗強度が向上する。また本発明に係る酸化チタンソルを予め別のチタニア、シリカ、アルミナなどのソルあるいは液で処理して、これらを凝聚させた原料を用いると、細孔容積が大きく、軽質であるにもかかわらず圧縮強度、摩耗強度、衝撃強度に優れた成型体を得ることができる。一般に本発明に係る酸化チタンソルを成型体成形用に用いる場合には、1/10と7の粒子を含むソルを単独で、あるいは2種以上の形状のソルを用いると、その効果は大きい。

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

硫酸チタンを純水に溶解し、 TiO_2 として、0.4重量%を含む水溶液を得た。この水溶液を攪拌しながら、この水溶液に15%アンモニア水を徐々に添加し、pH 8.5の白色スラリーを得た。このスラリーを濾過した後洗浄し、固形分濃度が9重量%である含水チタン酸ゲルのケーキ

を得た。

このケーキ5.55kgに、33%過酸化水素水6.06kgと純水13.4kgとを加えた後、80°Cで5時間加熱し、 TiO_2 として2.0重量%の溶液25kgを得た。このチタン酸水溶液は、黄褐色透明で、pHは8.1であった。

次に、粒子径が7mmであり濃度が15重量%であるシリカゾル130gと、上記のチタン酸水溶液9kgと、純水10.8kgとを混合した後、95°Cで624時間加熱した。溶液は最初黄褐色液であったが、624時間後には乳白色透明なコロイド液となつた。

このようにして得られたコロイド液を真空蒸発法で濃縮したところ、表1に示すようなゾルを得た。

表1には、ゾルの性状および分散粒子の性状を示す。

実施例2

実施例1において、シリカゾル130gとチタン酸水溶液9kgと混合する純水の量を1.0kgと

60時間加熱後、さらに95°Cに維持しながら、前記のチタン酸水溶液(2.0重量%)を $TiO_2/SiO_2 = 15$ になるまで60時間かけて逐次添加した。その後、この温度を60時間維持した。

得られた酸化チタンゾルの濃縮後の性状を表1に示す。

実施例5

塩化チタンを純水に溶解し、 TiO_2 として5.0重量%を含む水溶液を得た。この水溶液を攪拌しながら、この水溶液に15重量%アンモニア水を徐々に添加し、pH 8.5の白色スラリー液を得た。このスラリーを过滤した後洗浄し、固形分濃度が10重量%である含水チタン酸ゲルのケーキを得た。

このケーキ5.0kgに、35%過酸化水素水5.71kgと純水14.0kgとを加えた後、80°Cで3時間加熱し、 TiO_2 として2.0重量%の溶液25kgを得た。このチタン酸水溶液は、黄褐色透明で、pHは8.4であった。

し、加熱温度を130°Cとし、そして加熱時間を11時間とした以外は、実施例1と同様にして酸化チタンゾルを製造し、表1に示すような酸化チタンゾルを得た。

実施例3

実施例1のチタン酸水溶液およびシリカゾルを $TiO_2/SiO_2 = 1.8$ 、固形分濃度($TiO_2 + SiO_2$)0.1重量%となるように純水を加えて混合し、95°C、48時間加熱後さらに95°Cに維持しながら前記のチタン酸水溶液を0.1重量%に希釈したものを、 $TiO_2/SiO_2 = 7.2$ になるまで60時間かけて逐次添加した。その後この温度を48時間維持した。

得られたゾルの濃縮後の性状を表1に示す。また第2図にこのゾルに分散している酸化チタン粒子の電子顕微鏡写真を示す。

実施例4

実施例1のチタン酸水溶液およびシリカゾルを $TiO_2/SiO_2 = 6.5$ 、固形分濃度2.0重量%となるように純水を加えて混合し、95°C、

次に、粒子径が7mmであり、濃度15重量%であるシリカゾル66.7gと、上記チタン酸水溶液200gと、純水1.147gとを混合し、加熱温度150°C、加熱時間を300時間とした以外は、実施例1と同様にして酸化チタンゾルを製造し、表1に示すような酸化チタンゾルを得た。

実施例6

実施例5のチタン酸水溶液およびシリカゾルを、 $TiO_2/SiO_2 = 2.5$ 、固形分濃度1.6重量%となるように純水を加えて混合し、168°C、70時間加熱した以外は、実施例1と同様にして、表1のような酸化チタンゾルを得た。

実施例7

実施例1のチタン酸水溶液9kgと実施例1のシリカゾル130gと純水191kgを混合した後、95°Cで60時間加熱した。その後、実施例1と同様の方法で濃縮して表1に示すゾルを得た。また、第3図に得られた酸化チタン粒子の電子顕微鏡写真を示す。

実施例8

実施例1で得られたチタン酸水溶液1.0kgと純水200kgを混合したのち、95℃で2時間加熱し、 TiO_2 として0.01重量%の酸化チタンソルを得た。このソルを実施例7のシリカソルの代りに用いた以外は、実施例7と同じ条件で加水分解したところ、表1に示すようなソルを得た。

実施例9

酸化ジルコニウムとして0.036重量%を含む塩化ジルコニウム水溶液50kgを還流器付きフラスコに入れ、よく攪拌しながら0.1Nのアンモニア水2.9kgを徐々に添加した。さらにこの液を95℃で50時間加熱したところ、酸化ジルコニウム濃度が0.034重量%であり、pH 1.8の薄い乳白色ソル液を得られた。

さらにこの液に0.1Nのアンモニア水を混合し、pH 4.8とした後、純水で母液に塩素イオンが検出されなくなるまで洗浄した。

上記で得られたジルコニアソルと実施例1のチタン酸水溶液を、 $TiO_2/ZrO_2 = 10$ とな

るよう混合し、さらに固体分濃度(TiO_2/ZrO_2)が0.1重量%になるように純水を加えて95℃、60時間加熱した。得られたソルを濃縮したところ、表1に示すようなソルを得た。

実施例10

硫酸チタンを純水に溶解し、 TiO_2 として5.0重量%を含む水溶液を得た。これに硫酸第2鉄を $TiO_2/Fe_2O_3 = 97/3$ (重量比)になるように加え、混合溶解した。この水溶液を攪拌しながら、この水溶液に15重量%のアンモニア水を徐々に添加して、pH=8.7の茶褐色スラリー液を得た。このスラリーを謫過洗浄し、固体分濃度($TiO_2 + Fe_2O_3$)が10重量%の含水チタン酸ゲルのケーキを得た。

このケーキ5.0kgに35%過酸化水素水5.71kgと純水14.0kgとを加えた後、80℃で3時間加熱し、 TiO_2 として1.94重量%の溶液25kgを得た。このチタン酸水溶液は、茶褐色透明でpHは8.4であった。

次にこの溶液に水460kgを加え、混合した後、

130℃で8時間加熱した。溶液は最初淡茶褐色であったが、8時間後には淡黄白色透明なソル液となった。得られたソルを濃縮したところ表1に示すようなソルを得た。

実施例11

実施例1のチタン酸水溶液およびスズ酸カリを $TiO_2/SnO_2 = 9/1$ (重量比)、固体分濃度(TiO_2/SnO_2)0.1重量%となるように純水を加えて混合し、130℃、5時間加熱した。溶液は最初黄褐色液であったが、5時間後には乳白色透明なソルとなった。

このようにして得られたソル液を濃縮し、表1に示すようなソルを得た。

実施例12~14

実施例7において TiO_2/SiO_2 重量比がそれぞれ20(実施例12)、30(実施例13)、80(実施例14)とした以外は実施例7と同一条件で加水分解を行なったところ、表1に示すような酸化チタンソルを得た。

第4図に実施例13で得られた酸化チタン粒子

の透過型電子顕微鏡写真を示す。

実施例15

実施例13で得られた濃縮前の酸化チタンソルに、実施例1で得られたチタン酸水溶液を、 $TiO_2/SiO_2 = 130$ 、固体分濃度0.1重量%となるように加えたのち、100℃で84時間加熱して濃縮したところ、表1に示すようなソルを得た。

実施例16

実施例1のシリカソルおよびチタン酸水溶液を、 $TiO_2/SiO_2 = 30$ 、固体分濃度1.0重量%となるように混合し、オートクレーブ中で130℃で2時間加熱して得られた乳白色ソルを濃縮したところ、表1に示すようなソルを得た。

実施例17

実施例2で得られた酸化チタンソルを純水で希釈し、 TiO_2 濃度0.005重量%に調整した試料(試料A)、および実施例7で得られた酸化チタンソルを同様に0.005重量%に調整した試料(試料B)について、紫外線領域(400nm

以下)の吸光度および可視光線領域(400nm以上)の透過率をそれぞれ測定した。

比較のために、塩化チタンを気相酸化して得られた酸化チタン微粒子(デグッサ社製エアロジル、P-25)をTiO₂濃度が0.005重量%となるように純水に分散した試料(試料C)について、同様に測定した。その結果を第1図に示す。図中A, B, Cが吸光度、A', B', C'が透過率である。なお、測定は分光光度計(日立製作所製330型)を用いた。

比較例 1

実施例1で得られた含水チタン酸ゲルを純水で希釈し、TiO₂濃度が2.0重量%であるような懸濁液を得た。これに0.1Nの塩酸をソル状となるまで徐々に添加した。得られたソルを80°Cで1時間加熱安定させた後、減圧下水分を蒸発させて濃縮法により濃縮ソルを得た。このソルは、20重量%まで濃縮可能であったが、pHは1.7と低く、また塩素イオンを2.1重量%も含んだソルであった。このソルの特性を表1に示す。

す。

また第5図にこのソルから得られた酸化チタン粒子の透過型電子顕微鏡写真を示す。

表 1

	ソルの性状			分散粒子の性状							
	濃縮後濃度 (重量%)	pH	不純分	溶媒(IPA) 混合状態	長軸 (m μ)	短軸 (m μ)	L/D	[1±0.3](L/D)A の範囲にある 粒子の%	比表面積 (m ² /g)	結晶形	結晶子径 (A)
実施例1	12.7	5.6	Na ⁺ 0.01 重量%以下 SO ₄ ²⁻ 0.01 Cl ⁻ 0.01	安定	25.1	23.0	1.1	95	191	ア ナ タ ー セ	300
2	15.1	6.1		"	4.8	4.1	1.2	100	185		100
3	15.3	5.5		"	40.5	40.2	1.0	85	162		280
4	14.7	6.3		"	15.1	15.1	1.0	85	170		250
5	27.8	7.4		"	37.4	28.8	1.4	88	168		118
6	35.1	8.1		"	53.2	29.6	1.8	93	161		141

第1回

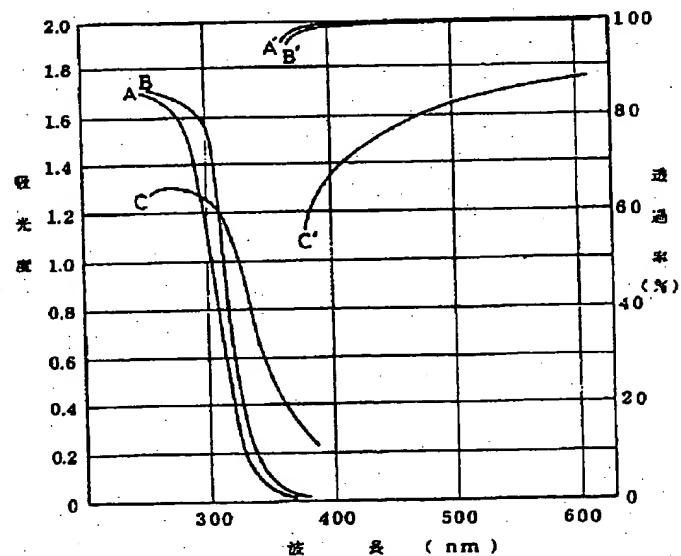
	ゾルの性状			分散粒子の性状							
	脱水後濃度 (重量%)	PH	不純分	溶媒(IPA) 混合状態	長 径 (μ)	短 径 (μ)	L/D	[1±0.3](L/D)A の範囲にある 粒子の%	比表面積 (m^2/g)	結晶形	結晶子径 (Å)
実験例7	14.0	6.8	Na ⁺ K ⁺ 0.01mol/L以下 SO ₄ ²⁻ 0.01 Cl ⁻ 0.05	安定	41.7	12.2	3.4	100	220	ア ナ タ ー ゼ	420
8	14.0	6.8		•	57.3	11.0	5.2	75	160		99
9	14.7	6.0		•	50.9	12.9	3.9	80	170		97
10	13.5	6.4		•	155.8	46.1	3.2	93	153		123
11	12.1	10.3		•	88.5	35.1	2.5	88	161		107
12	15.1	5.5		•	55.0	14.1	3.9	100	197		97
13	15.0	5.7		•	74.0	12.1	6.2	100	143		480
14	12.3	5.4		•	193.2	16.1	12.0	85	113		154
15	13.6	5.2		•	360.0	17.5	20.6	80	89		300
16	15.3	6.3		•	81.5	14.3	5.7	100	149		100
比較例1	20.0	1.7	Cl 2.1 1001%	ゲル状	凝聚体	—	—	201	アモーティ	89	

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る酸化チタンゾルおよび市販の酸化チタンゾルの吸光度および透過率であり、図中A, B, A', B'は本発明に係る酸化チタンゾルに関するものであり、図中C, C'は市販の酸化チタンゾルに関するものである。

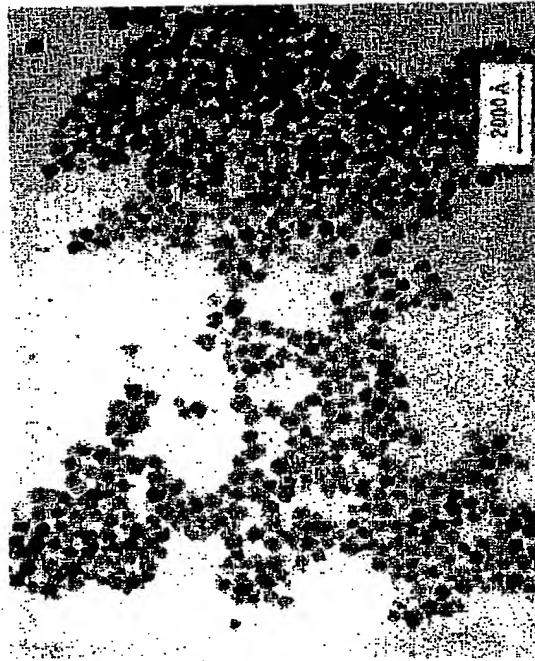
第2図～第4図は、本発明に係る酸化チタン粒子の電子顕微鏡写真であり、第5図は比較例で得られる酸化チタン粒子の電子顕微鏡写真である。

第1図

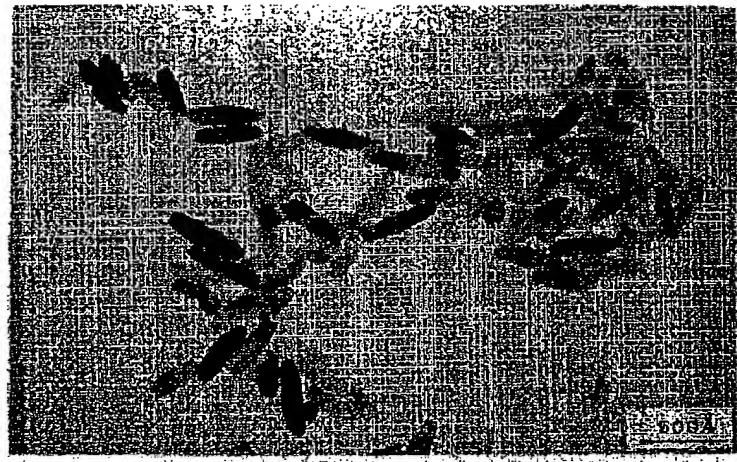


代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

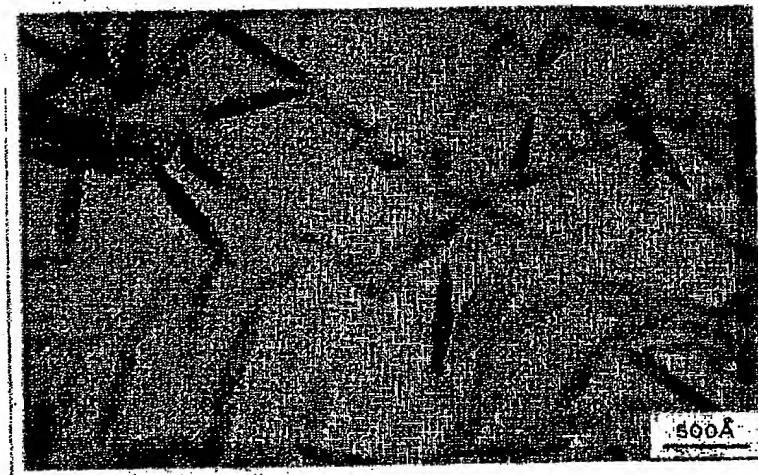
第2図



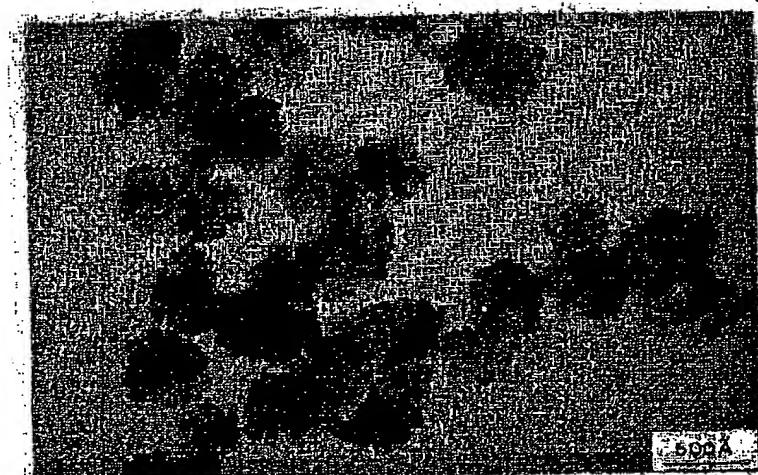
第3図



第4図



第5図



平成 1. 8. 21 発行

手 続 判 正 書

平成元年 4月14日

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 62 年特許願第 252953 号(特開昭 63-229139 号, 昭和 63 年 9 月 26 日
発行 公開特許公報 63-2292 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があつ
たので下記のとおり掲載する。 2 (1)

Int. C1.	識別記号	庁内整理番号
	B01J 13/00 C01G 23/00	
		C-8317-4G Z-7202-4G

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示 昭和62年 特許願 第252,953号

2. 発明の名称 酸化チタンソルおよびその製造方法

3. 補正をする者 事件との関係 特許出願人
名 称 旭電化成工業株式会社

4. 代 理 人 (郵便番号 141)
東京都品川区西五反田二丁目19番2号
荒久ビル 3階
〔電話東京(491) 31611
(8199) 井理士 附木俊一郎

5. 補正命令の日付
自 発 補 正

6. 補正の対象
明細書の「発明の名称」、「特許請求の範囲」
および「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書の「発明の名称」の欄において、「酸化チタンソルおよびその製造法」とあるのを、「酸化チタンソルおよびその製造方法」と補正する。

(2) 明細書の「特許請求の範囲」の欄を別紙の通り補正する。

(3) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄を以下の通り補正する。

1) 明細書第5頁第12行目において、

「してところ、」とあるのを、

「したところ、」と訂正する。

2) 明細書第6頁第8行目から第9行目において、

「第III、IV、V、VIおよびVII族」とあるのを、「第III、IV、V、および第VI族」と訂正する。

3) 明細書第7頁第7行目において、

「したものである。」とあるのを、

「した多結晶体である。」と訂正する。

4) 明細書第12頁第3行目から第4行目において、

「第V族、W……第IV族」とあるのを、

「第V族およびWなどの第VI族」と訂正する。

5) 明細書第12頁第17行目の次に以下の文を加入する。

「また無機化合物として、水ガラスを用いることもできる。」

6) 明細書第14頁第4行目において、

「濃度(y)と」とあるのを、

「濃度(y)、 TlO_2/MO_x (X)と」と訂正する。

7) 明細書第24頁第5行目から第25頁第4行目を削除する。

8) 明細書第25頁第5行目において、

「実施例11」とあるのを、

「実施例10」と訂正する。

9) 明細書第25頁第14行目において、

「実施例12～14」とあるのを、

「実施例11～13」と訂正する。

10) 明細書第25頁第20行目において、

「実施例13」とあるのを、

(34)

「実施例 1.2」と訂正する。

11) 明細書第 26 頁第 2 行目において、
「実施例 1.5」とあるのを、
「実施例 1.4」と訂正する。

12) 明細書第 26 頁第 3 行目において、
「実施例 1.3」とあるのを、
「実施例 1.2」と訂正する。

13) 明細書第 26 頁第 9 行目において、
「実施例 1.6」とあるのを、
「実施例 1.5」と訂正する。

14) 明細書第 26 頁第 15 行目において、
「実施例 1.7」とあるのを、
「実施例 1.6」と訂正する。

15) 明細書第 30 頁「表 1 続き」を以下の通り補
正する。

表 1 続き

	ゲルの性状			分散粒子の性状							結晶形 (A)
	濃縮後濃度 (重量%)	pH	不純分	溶媒([PA])	長軸 (μ)	短軸 (μ)	L/D	[(1±0.3)(L/D)A の範囲にある 粒子の%]	比表面積 (m ² /g)	結晶形	
実施例 7	14.0	6.8		安定	41.7	12.2	3.4	100	220		420
8	14.8	8.8		~	57.3	11.0	5.2	75	168	ナ	99
9	14.7	8.0	Na ⁺ K ⁺ 0.01M HET	~	50.9	12.9	3.9	80	170	ナ	97
10	12.1	10.3	SO ₄ ²⁻ 0.01 "	~	88.5	35.1	2.5	88	161	タ	107
11	15.1	5.5	Cl ⁻ 0.05 "	~	55.0	14.1	3.9	100	197	タ	97
12	15.0	5.7		~	74.0	12.1	6.2	100	143	一	480
13	12.3	5.4		~	193.2	16.1	12.0	85	113	ゼ	154
14	13.6	5.2		~	360.0	17.5	20.6	80	89	ゼ	300
15	15.3	6.3		~	81.5	14.3	5.7	100	149	ゼ	100
比較例 1	20.0	1.7	Cl 2.1 重量%	ゲル状	凝聚体			—	201	アナターゼ	89

「2. 特許請求の範囲

- 1) 粒子の長軸の長さ L が $4 \sim 500 \text{ m}\mu$ であり、短軸の長さ D が $4 \sim 100 \text{ m}\mu$ であるような酸化チタン粒子が分散媒中に分散されていることを特徴とする酸化チタンゾル。
- 2) L と D の比 L/D の平均値を $[L/D]_A$ としたとき、 $(1 \pm 0.3) \times [L/D]_A$ の範囲に全粒子の 60% 以上が存在することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の酸化チタンゾル。
- 3) 含水チタン酸のゲルまたはゾルに過酸化水素を加えて含水チタン酸を溶解して得られたチタン酸水溶液を、無機化合物の共存下で加熱することを特徴とする酸化チタンゾルの製造方法。
- 4) 無機化合物が、周期律表第Ⅲ族、第Ⅳ族、第Ⅴ族および第Ⅵ族の元素の 1 種または 2 種以上から選ばれた元素の無機化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の製造方法。」